

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-198051

(43)Date of publication of application : 12.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-397667

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 27.12.2000

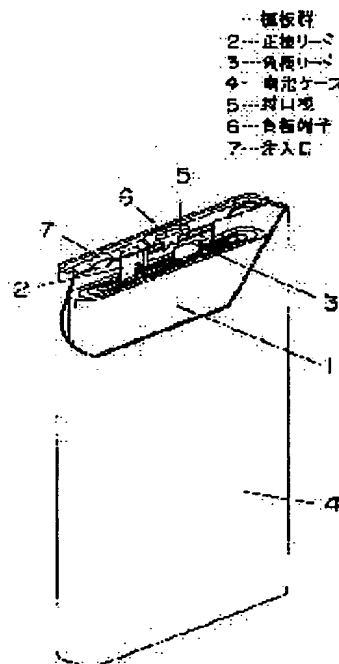
(72)Inventor : ARIMOTO SHINJI
HASHIMOTO AKIRA
OKUYAMA TAKAHIRO
NAGAYAMA MASATOSHI

(54) MANUFACTURING METHOD OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery having high specific volume of the active substance, excellent charge/discharge cycle characteristics and restraining increase of battery thickness.

SOLUTION: It becomes possible to control the ratio of additional elements substituting part of cobalt and lithium, by mixing and heating added element co-precipitated cobalt oxide obtained through co-precipitation of a lithium compound and an added element M and a compound containing the added element M (provided that the added element M is at least one from among Mg, Al, Cu, and Zn), and to obtain the positive electrode active material for the nonaqueous electrolyte secondary battery having high specific volume of the active substance, excellent charge/discharge cycle characteristics and restraining increase of battery thickness.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-198051

(P2002-198051A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-397667 (P2000-397667)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 有元 真司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 橋本 彰

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

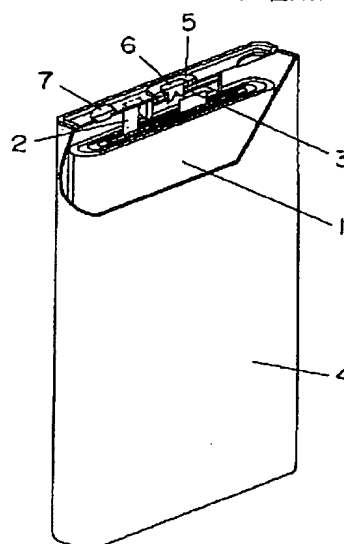
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質比容量が高く、優れた充放電サイクル特性を有し、電池厚み増加を抑制する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルトおよび添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znのうちから少なくとも1つ）を混合し加熱することにより、コバルトおよびリチウムの一部と置換する添加元素の割合を制御が可能となり、活物質比容量が高く、優れた充放電サイクル特性を有し、電池厚み増加を抑制する非水電解質二次電池用正極活物質を得ることができる。

- 1…極板群
- 2…正極リード
- 3…負極リード
- 4…電池ケース
- 5…封口板
- 6…負極端子
- 7…注入口



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合コバルト酸化物であって、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルト（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】 リチウム複合コバルト酸化物であって、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルトと添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】 前記リチウム、コバルトおよび添加元素Mの原子モル比の合計に占める添加元素Mの原子モル比の割合が1～8％である請求項1あるいは2のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】 前記添加元素Mを含む化合物により添加する添加元素Mの原子モル比が添加元素共沈酸化コバルトに含まれる添加元素Mの原子モル比を超えない請求項2記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 前記加熱温度が750～1000℃である請求項1から4のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 前記加熱前に、ロータリーキルンを用い650～750℃で混合物を予備加熱する請求項5記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記リチウム化合物の平均粒子径が2～15μmである請求項1から6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】 前記添加元素共沈酸化コバルトの平均粒子径が3～15μmである請求項1から7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】 前記添加元素を含む化合物の平均粒子径が1～15μmである請求項1から8のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】 前記添加元素共沈酸化コバルトが四酸化三コバルトである請求項1から9のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】 前記非水電解質二次電池用正極活物質の平均粒子径が3～20μmである請求項1から10のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項12】 前記非水電解質二次電池用正極活物質の比表面積が0.3～1.2m²/gである請求項1から11のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池における正極活物質の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源を担う小型・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。このような観点から、非水電解質二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧・高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。

【0003】近年、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とし、負極に炭素質材料を用いた電池系が高エネルギー密度を得られるリチウム二次電池として注目を集めている。このリチウム含有複合酸化物としてLiCoO₂を用いた電池が実用化され、さらに高容量を目指したLiNiO₂を実用化する試みも盛んに行われている。しかしながら、LiNiO₂は熱安定性が低いという問題点を有しており実用化が困難である。

【0004】これらの正極活物質は充放電を行うことにより、膨張収縮を繰り返す。この際正極活物質には格子歪や構造破壊および粒子の割れ等が発生し、充放電サイクルに伴い放電容量の低下が生じていた。そこでこの課題を解決するためにコバルトおよびニッケルの一部を他の元素で置換することにより結晶格子の安定化を図り、サイクル特性の改善を行う報告がなされてきた。

【0005】例えば、特開平5-242891号公報、特開平6-168722号公報、特開平11-7958号公報に見られるように、コバルトの一部を添加元素と置換することにより、充放電サイクル特性や安全性を向上することを目的とした報告がある。これらの発明においては、コバルトの一部を添加元素との置換によりサイクル特性を向上することができるが、その反面、充放電サイクルを繰り返すことによって徐々に電池の厚みが大きくなることが確認された。特に角型やラミネート型非水電解質二次電池においては、電池ケースの強度が弱いために充放電サイクルによる電池厚みの増加を抑制する考慮が必要であった。また、特開平7-226201号公報においては、添加元素をリチウムと置換することによる効果について報告されている。この方法においても同様にサイクル経過後の電池厚みの増加が問題となる。この充放電サイクルを行うことによる電池厚みの増加の原因は現在のところ確かではないが、添加元素とコバルトから構成される金属酸化物層とリチウムから構成される層との間の相互作用が弱く、充放電サイクルを繰り返すことによりこれら層間の歪の増加、層間距離の増加により正極活物質の結晶格子の膨張が増加すると考えられる。

【0006】上記のように添加元素を置換するサイトによって得られる電池特性が異なるため、置換したいサイトにきちんと置換する技術が求められている。

【0007】現在、添加元素の添加方法としては、リチウム化合物、酸化コバルトおよび添加元素を含む化合物を混合し、加熱する方法が一般的である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法では添加元素を置換したいサイトに置換することが困難であった。そのため、合計の添加量をきちんと制御していても、予想していた電池特性を得ることができないという問題が生じていた。本発明はこのような課題を解決するもので、添加元素の添加方法を改良することにより、活物質比容量が高く、優れた充放電サイクル特性を有し、電池厚み増加を抑制する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルト（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られるものである。リチウム、コバルトおよび添加元素Mの原子モル比の合計に占める添加元素Mの原子モル比の割合は1～8%が好ましい。さらに、加熱温度は750～1000℃が好ましい。

【0010】また本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルトと添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られるものである。リチウム、コバルトおよび添加元素Mの原子モル比の合計に占める添加元素Mの原子モル比の割合は1～8%が好ましい。また、添加元素Mを含む化合物により添加する添加元素Mの原子モル比が添加元素共沈酸化コバルトに含まれる添加元素Mの原子モル比を超えないのが好ましい。さらに、加熱温度は750～1000℃が好ましい。

【0011】添加元素を含んだリチウム複合コバルト酸化物の合成方法として、出発原料であるリチウム化合物、酸化コバルトおよび添加元素を含んだ化合物の所定量を定比混合して高温で焼成する方法は従来からよく知られた合成法である。

【0012】この方法を用いると添加元素の一部はコバルトのサイトに置換されるが、大部分はリチウムのサイトに置換されてしまう。これは酸化コバルトにリチウムが挿入される際に添加元素がコバルトと置換されることが困難なためである。特に添加元素として1A族、2A族のようなリチウムと類似の元素を選択した場合、添加元素はリチウムのサイトに置換されやすい。この結果、添加元素を置換してもリチウムのサイトに置換したことによる効果しか得られず、期待した効果を得ることが困

難である。

【0013】これに対して、本発明の製造方法では、添加元素Mを共沈させた酸化コバルトとリチウム化合物を混合し、加熱することにより合成するので、コバルトの一部を添加元素Mで確実に置換することが可能となる。

【0014】添加元素Mを共沈させた酸化コバルトはコバルト原材料と添加元素Mを含んだ原材料を水溶液中に溶解させる。この時これらの原材料は硫酸塩が好ましい。この混合溶液中に溶液のpHを制御しながらアルカリ水溶液を連続的に滴下し、コバルトと添加元素Mの共沈物である水酸化物を合成する。そして、この水酸化物を乾燥酸化することにより添加元素Mがコバルトの一部に置換している添加元素共沈酸化コバルトを得る。この添加元素共沈酸化コバルトとリチウム化合物を混合し、加熱することにより合成すると、リチウム化合物と添加元素Mに一部置換された酸化コバルトの反応が進行する。そのため、添加元素共沈酸化コバルト中の添加元素の一部が移動しリチウムのサイトに置換されるが、大部分はコバルトのサイトに置換された状態となる。

【0015】さらに、本発明の製造方法では、リチウム化合物、添加元素Mを共沈させた添加元素共沈酸化コバルトおよび添加元素Mを含む化合物を混合し、加熱することにより合成するので、コバルト、リチウムのそれぞれ一部を置換する添加元素Mの割合を制御することが可能となる。添加元素共沈酸化コバルト、添加元素Mを含む化合物およびリチウム化合物を混合し、加熱することにより合成すると、リチウム化合物と添加元素を含む化合物の反応、リチウム化合物と添加元素に一部置換された酸化コバルトの反応が平行して進行する。すなわち、コバルト、リチウム両方のサイトに添加元素を置換することが可能となる。リチウム化合物、添加元素共沈酸化コバルト、添加元素を含んだ化合物の割合を制御することにより、コバルト、リチウムそれぞれのサイトに置換される添加元素の割合を決定することができるのである。

【0016】以上のことから充放電サイクルを行った後の電池の厚み増加を抑制し、この特異的な相乗効果からサイクル寿命が格段に向上させることができ、活物質比容量の高い非水電解質二次電池用正極活物質を供給することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、リチウム複合コバルト酸化物であって、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルト（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0018】また、本発明は、リチウム複合コバルト酸化物であって、リチウム化合物と添加元素Mを共沈する

ことにより得られた添加元素共沈酸化コバルトと添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0019】添加元素共沈酸化コバルトとしては一酸化コバルト（CoO）、三酸化二コバルト（Co₂O₃）、四酸化三コバルト（Co₃O₄）等がよい。中でも、添加元素共沈酸化コバルト酸化物としては、四酸化三コバルトが好ましい。その理由は四酸化三コバルトが空气中で安定であり、コスト的にも最も有利なためである。

【0020】また、リチウム化合物としては炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム等を用いることができる。中でも炭酸リチウムおよび水酸化リチウムが環境面、コスト面で有利なため好ましい。

【0021】添加物Mを含む化合物としては、以下のものが用いられる。マグネシウム塩としては、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、フッ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、蔞酸マグネシウム、硫化マグネシウム等が用いられる。また、アルミニウム源としては、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硫酸アルミニウム等が用いられる。また、銅源としては、炭酸銅、酸化銅、硫酸銅、酢酸銅、蔞酸銅、塩化銅、硫化銅等が用いられる。また、亜鉛源としては、酸化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫化亜鉛等が用いられる。

【0022】また、リチウム、コバルト、添加元素Mの原子モル比の合計に占める添加元素Mの原子モル比の割合が1～8%であることが好ましい。1%以下では添加元素で置換した効果があり得られず、8%以上では活物質比容量が低下するためである。

【0023】また、上記添加元素Mを含む化合物に含まれる添加元素Mの原子モル比が添加元素共沈酸化コバルトに含まれる添加元素Mの原子モル比を超えないことが好ましい。超えると十分なサイクル容量維持率を得ることができないためである。

【0024】また、リチウム化合物の平均粒子径が2～15であるのが好ましい。2μm以下では合成後のリチウム複合コバルト酸化物の密度が低下してしまい電池容量が低下するためであり、15μm以上では粒子が大きすぎ添加元素共沈酸化コバルトとの反応性が低下、また反応も不均一になってしまうためである。

【0025】また、添加元素共沈酸化コバルト酸化合物の粒子径が3～15μmであるのが好ましい。3μm以下では合成後のリチウム複合コバルト酸化物の密度が低下してしまい電池容量が低下するためであり、15μm

以上では合成後のリチウム複合コバルト酸化物の粒子径が大きくなりすぎ高負荷特性が低下するためである。

【0026】また、添加元素を含んだ化合物の粒子径が1～15μmであるのが好ましい。1μm以下でも15μm以上でも添加元素共沈酸化コバルト、リチウム化合物と混合する際に均一な混合ができず不均一な材料ができてしまうためである。

【0027】また、加熱温度は750～1000℃とする。750℃以下では結晶性が低くなり十分な放電容量が得られないためであり、1000℃以上では比表面積が低下しすぎ高負荷特性が悪くなるためである。加熱は上記温度を一段で行っても良いが、一段目を650～750℃の比較的低温で行った後、二段目を750～1000℃の高温で行う二段焼成法が結晶性が高く、未反応物質を少なくする点においてより好ましい。さらに、一段目をロータリーキルンを用いて行うのが好ましい。ロータリーキルンは混合した材料を混合、流動させながら加熱することが可能であり、これにより原材料同士の接触回数を増加させることができ、反応性を上げることができるため未反応物質を減少させ結晶性の高い非水電解質二次電池用正極活物質を得ることができる。

【0028】また、非水電解質二次電池用正極活物質の粒子径が3～15μmであるのが好ましい。3μm以下では密度の低下により電池容量が低下するためであり、15μm以上では高負荷特性が低下するためである。

【0029】また、非水電解質二次電池用正極活物質の比表面積が0.3～1.2m²/gであるのが好ましい。0.3m²/g以下では高負荷特性が低下するためであり、1.2m²/g以上では電解液との接触面積の増加により正極中からのガス発生量が多くなるためである。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0031】図1に本実施例で用いた角型非水電解質二次電池（幅34mm、高さ50mm）を示す。図1より、セパレータを介して、帯状正極板と負極板を複数回渦巻状に巻回して、極板群1が構成される。正極板と負極板にはそれぞれアルミニウム製正極リード2およびニッケル製負極リード3を溶接している。極板群の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リングを装着し、アルミニウム製電池ケース4内に收容し、正極リード2の他端をアルミニウム製封口板5にスポット溶接し、また負極リード3の他端は封口板5の中心部にあるニッケル製負極端子6の下部にスポット溶接する。電池ケース4の周囲において封口板5とレーザー溶接し、所定量の非水電解液を注入口7から含浸させる。最後に注入口7をアルミニウム製の栓を用いてレーザー溶接し、電池が完成する。ここでは角型電池を用いて説明を行ったが、電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平

型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【0032】（実施例1）正極活物質は以下のように合成し、正極板を作製した。

【0033】マグネシウム共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸マグネシウムの混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られるマグネシウム共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。マグネシウム共沈量は硫酸コバルトと硫酸マグネシウムの混合比により制御しマグネシウム共沈酸化コバル

トを得た。

【0034】このようにして得たマグネシウム共沈酸化コバルト1～5と炭酸リチウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表1に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を容器に入れ、空気雰囲気、電気炉内で900℃まで2時間で昇温し、900℃で10時間保持することにより正極活物質1～5を合成した。

【0035】

【表1】

	マグネシウム共沈酸化コバルト		炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	リチウム 原子モル比
本発明の正極活物質1	0.98	0.02	1.00
本発明の正極活物質2	0.95	0.05	1.00
本発明の正極活物質3	0.90	0.10	1.00
本発明の正極活物質4	0.84	0.16	1.00
本発明の正極活物質5	0.80	0.20	1.00

【0036】正極活物質1～5を100重量部に導電材としてアセチレンブラック3重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレン7重量部を混合し、正極活物質に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部を加え、攪拌混合しペースト状の正極合剤を得た。そして、厚さ20μmのアルミニウム箔を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板1～5を得た。

【0037】また、負極板は以下のように作製した。まず、平均粒子径が約20μmになるように粉碎、分級した鱗片状黒鉛と結着剤のスチレン／ブタジエンゴム3重量部を混合した後、黒鉛に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部に加え、攪拌混合しペースト状負極合剤とした。厚さ15μmの銅箔を集電体とし、その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して負極板とした。

【0038】そして、上述のように作製した帯状の正極

板、負極板および厚さ25μmの微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを渦巻状に巻回し、非水電解液としてはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1：3の混合溶媒に1.0mol/lのLiPF₆を溶解したものを用い、これを注液した後密封栓した。

【0039】このようにして作製した電池を本発明の電池1～5とした。

【0040】（比較例1）炭酸リチウム、酸化コバルト、水酸化マグネシウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表2に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を容器に入れ、空気雰囲気、電気炉内で900℃まで2時間で昇温し、900℃で10時間保持することにより合成して正極活物質を得た。これら正極活物質を用いて、実施例1と同様にし比較例の電池1～6を作製した。

【0041】

【表2】

	酸化コバルト コバルト 原子モル比	水酸化マグネシウム マグネシウム 原子モル比	炭酸リチウム リチウム 原子モル比
	コバルト 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	リチウム 原子モル比
比較例の正極活物質1	1.00	0.00	1.00
比較例の正極活物質2	0.98	0.02	1.00
比較例の正極活物質3	0.95	0.05	1.00
比較例の正極活物質4	0.90	0.10	1.00
比較例の正極活物質5	0.84	0.16	1.00
比較例の正極活物質6	0.80	0.20	1.00

【0042】本発明の電池1～5および比較例の電池1～6を環境温度20℃で充放電サイクルを行った。なお、充放電条件は充電時の最大電流値600mA、充電終止電位を4.2Vとした2時間の定電圧充電、また放電電流値600mA、放電終止電位3.0Vの定電流放電で行った。1サイクル目の電池容量を正極活物質量で

割ることにより算出できる活物質比容量と、300サイクル経過後の1サイクル目の電池容量に対する容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚みの変化を表3に示す。

【0043】

【表3】

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池1	141	78	0.24
本発明の電池2	140	79	0.21
本発明の電池3	140	80	0.19
本発明の電池4	135	82	0.17
本発明の電池5	113	84	0.15
比較例の電池1	142	74	0.32
比較例の電池2	138	75	0.28
比較例の電池3	135	76	0.27
比較例の電池4	127	77	0.26
比較例の電池5	118	78	0.24
比較例の電池6	105	79	0.21

【0044】表3より、マグネシウムを添加していない比較例の電池1に対してマグネシウムを添加した本発明の電池1～5および比較例の電池2～6はいずれも容量維持率、電池厚み変化ともに向上していることがわかる。このことからマグネシウムを添加することにより正極活物質の構造安定化が進んでいると考えられる。

【0045】また、本発明の電池1～5と比較例の電池2～6を比較すると、マグネシウムの添加量は同じでも電池A～Eの方が活物質比容量、容量維持率は大きく、電池厚み変化は小さい。すなわち、マグネシウム添加の方法として、マグネシウムを含む化合物を活物質合成時の原材料として用いるより、マグネシウム共沈酸化コバルトを原材料として用いた方がマグネシウム添加の効果が大きいことがわかった。酸化コバルトに共沈したマグネシウムは主としてコバルトと置換し、マグネシウム化合物中のマグネシウムは主としてリチウムと置換していると考えられることから、コバルトの一部をマグネシウムで置換することにより、容量維持率はより向上し、活物質比容量の低下も小さくなると考えられる。

【0046】また、本発明の電池1～5を比較すると、容量維持率、電池厚み変化はマグネシウム添加量が大きくなるほど向上しているが、活物質比容量は低下していることがわかる。活物質比容量、容量維持率、電池厚み変化のバランスが良いのは本発明の電池1～4、すなわちリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比の合計に占めるマグネシウムの原子モル比が1～8%であることがわかった。

【0047】(実施例2) マグネシウム共沈酸化コバルトと水酸化マグネシウム、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表4に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池6～10を作製し、評価を行った。本発明の電池6～10の活物質比容量と、300サイクル後容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚みの変化を表5に示す。

【0048】

【表4】

	マグネシウム共沈酸化コバルト		水酸化マグネシウム	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	リチウム 原子モル比
本発明の正極活物質6	0.95	0.05	0.02	1.00
本発明の正極活物質7	0.95	0.05	0.05	1.00
本発明の正極活物質8	0.95	0.05	0.07	1.00
本発明の正極活物質9	0.95	0.05	0	1.00
本発明の正極活物質10	0.95	0.07	0	1.00

【0049】

【表5】

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池6	139	89	0.051
本発明の電池7	138	90	0.021
本発明の電池8	131	90	0.018
本発明の電池9	140	79	0.21
本発明の電池10	140	79	0.20

【0050】表5より、本発明の電池9、10と本発明の電池6～8を比較すると、本発明の電池6～8の方が容量維持率、電池厚み変化ともに大きく改善されていることがわかる。すなわち、マグネシウム源として、マグネシウム共沈酸化コバルトのみを原材料で用いるよりも、マグネシウムを含む化合物とマグネシウム共沈酸化コバルトを同時に使用した方がマグネシウム添加の効果が大きいと言える。酸化コバルトに共沈したマグネシウム

は主としてコバルトと置換し、マグネシウム化合物中のマグネシウムは主としてリチウムと置換していると考えられることから、コバルトの一部およびリチウムの一部をマグネシウムで置換することにより、活物質比容量の低下は小さく、容量維持率はより向上し、電池厚み変化においては格段に小さくなったと考えられる。

【0051】また、本発明の電池6～8を比較すると、本発明の電池8の活物質比容量が小さくなっていること

がわかる。このことから、マグネシウムモル比でマグネシウムを含む化合物がマグネシウム共沈酸化コバルトを超えると活物質比容量が低下すると考えられる。

【0052】（実施例3）コバルトとマグネシウムの原子モル比が0.90:0.10としたマグネシウム共沈酸化コバルトと水酸化マグネシウム、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表6の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質11とし、実施例1と

同様の方法で本発明の電池11を作製し、評価を行った。また、マグネシウム源として硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウムを使用した他は同様に作製し、本発明の電池12および13とし、同様の評価を行った。本発明の電池11～13の活物質比容量と、300サイクル後容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚み変化を表7に示す。

【0053】

【表6】

	マグネシウム共沈酸化コバルト		マグネシウムを含む化合物	炭酸リチウム
	コバルト原子モル比	マグネシウム原子モル比	マグネシウム原子モル比	リチウム原子モル比
正極活物質11～20	0.90	0.10	0.02	0.98

【0054】

【表7】

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池11	139	90	0.015
本発明の電池12	140	91	0.012
本発明の電池13	139	90	0.016

【0055】表7より、マグネシウムを含む化合物として、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウムのいずれを使用しても、水酸化マグネシウムを使用したものと同様の効果が得られることがわかった。

【0056】（実施例4）コバルトとマグネシウムの原子モル比が0.90:0.10としたマグネシウム共沈酸化コバルトと水酸化マグネシウム、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表6の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を表8

に示した合成温度で、その他は実施例1と同様にして合成を行い、正極活物質14～20を得た。得られた正極活物質14～20を用いて、実施例1と同様の方法で本発明の電池14～20を作製し、評価を行った。電池14～20の活物質比容量と、300サイクル後容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚み変化を表8に示す。

【0057】

【表8】

	正極活物質の合成温度 (°C)	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池14	700	134	89	0.125
本発明の電池15	750	138	78	0.038
本発明の電池16	800	139	85	0.027
本発明の電池17	900	139	90	0.015
本発明の電池18	950	139	89	0.014
本発明の電池19	1000	137	80	0.014
本発明の電池20	1100	113	65	0.015

【0058】表8より、合成温度は750～1000°Cの時、活物質比容量、容量維持率、電池厚み変化のバランスが良いことがわかる。なかでも、800～950°Cの時がさらにバランスが良い。これは750°Cより低温では、結晶性が悪いいため、活物質比容量、容量維持率が悪く、比表面積が大きいため、電池厚み変化が大きくなると考えられる。1000°Cより高温では比表面積が低くなりすぎ、活物質比容量、容量維持率が低下すると考えられる。

【0059】（実施例5）アルミニウム共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸アルミニウムの混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られるアルミニ

ウム共沈水酸化コバルトを空気雰囲気乾燥、酸化させたものを用いた。アルミニウム共沈量は硫酸コバルトと硫酸アルミニウムの混合比により制御しアルミニウム共沈酸化コバルトを得た。

【0060】このようにして得たアルミニウム共沈酸化コバルトと炭酸リチウムをリチウム、コバルト、アルミニウムの原子モル比が表9に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池21を作製した。

【0061】

【表9】

	添加元素共沈酸化コバルト		炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	添加元素 原子モル比	リチウム 原子モル比
正極活物質 2 1 ~ 2 3	0. 8 8	0. 1 2	1. 0 0

【0062】（実施例6）銅共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸銅の混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られる銅共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。銅共沈量は硫酸コバルトと硫酸銅の混合比により制御し銅共沈酸化コバルトを得た。

【0063】このようにして得た銅共沈酸化コバルトと炭酸リチウムをリチウム、コバルト、銅の原子モル比が表9に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池22を作製した。

【0064】（実施例7）亜鉛共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸亜鉛の混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られる亜鉛共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。亜鉛共沈量は硫酸コバルトと硫酸亜鉛の混合比により制御し亜鉛共沈酸化コバルトを得た。

【0065】このようにして得た亜鉛共沈酸化コバルトと炭酸リチウムをリチウム、コバルト、亜鉛の原子モル

比が表9に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池23を作製した。

【0066】（実施例8）アルミニウム共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸アルミニウムの混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られるアルミニウム共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。アルミニウム共沈量は硫酸コバルトと硫酸アルミニウムの混合比により制御しアルミニウム共沈酸化コバルトを得た。

【0067】このようにして得たアルミニウム共沈酸化コバルト13と水酸化アルミニウム、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、アルミニウムの原子モル比が表10に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池24を作製した。

【0068】

【表10】

	添加共沈酸化コバルト		添加元素を含む化合物	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	添加元素 原子モル比	添加元素 原子モル比	リチウム 原子モル比
正極活物質 2 4 ~ 2 6	0. 9 0	0. 1 0	0. 0 2	0. 9 8

【0069】（実施例9）銅共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸銅の混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られる銅共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。銅共沈量は硫酸コバルトと硫酸銅の混合比により制御し銅共沈酸化コバルトを得た。

【0070】このようにして得た銅共沈酸化コバルトと炭酸銅、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、銅の原子モル比が表10に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池25を作製した。

【0071】（実施例10）亜鉛共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸亜鉛の混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られる亜鉛共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。亜鉛共

沈量は硫酸コバルトと硫酸亜鉛の混合比により制御し亜鉛共沈酸化コバルトを得た。

【0072】このようにして得た亜鉛共沈酸化コバルトと炭酸亜鉛、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、亜鉛の原子モル比が表10に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池26を作製した。

【0073】（比較例2）炭酸リチウム、酸化コバルト、水酸化アルミニウムをリチウム、コバルト、アルミニウムの原子モル比が表11の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で比較例の電池7を作製した。

【0074】

【表11】

	酸化コバルト	添加元素を含む化合物	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	添加元素 原子モル比	リチウム 原子モル比
正極活物質 7 ~ 8	0. 9 0	0. 1 2	0. 9 8

【0075】（比較例3）炭酸リチウム、酸化コバルト、炭酸銅をリチウム、コバルト、銅の原子モル比が表11の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物

を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で比較例の電池8を作製した。

【0076】（比較例4）炭酸リチウム、酸化コバル

ト、酸化亜鉛をリチウム、コバルト、亜鉛の原子モル比が表11の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で比較例の電池9を作製した。

【0077】上記得られた実施例の電池21～26および比較例の電池7～9を実施例1と同様の方法で評価を

行った。本発明の電池21～27および比較例の電池7～9の活物質比容量と、300サイクル後容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚み変化を表12に示す。

【0078】

【表12】

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池21	132	86	0.17
本発明の電池22	130	84	0.15
本発明の電池23	129	82	0.19
本発明の電池24	131	92	0.075
本発明の電池25	129	87	0.087
本発明の電池26	128	85	0.084
比較例の電池7	125	84	0.21
比較例の電池8	123	82	0.19
比較例の電池9	121	80	0.24

【0079】表12より、本発明の電池21、24および比較例の電池27を比較すると、活物質比容量はアルミニウム共沈酸化コバルトを使用した本発明の電池21および24が高く、容量維持率と電池厚み変化はアルミニウム共沈酸化コバルトとアルミニウムを含む化合物の両方を使用した本発明の電池24が優れていることがわかる。これは前述したマグネシウムの系と同様の傾向を示している。本発明の電池22、25および比較例の電池8、また本発明の電池23、26および比較例の電池9の結果から、同様のことが銅、亜鉛の系においても言える。

【0080】さらに、本実施例において、アルミニウム、銅、亜鉛についても、マグネシウムの系と同様の他の実験を行なったところ同様の傾向を示した。

【0081】なお、負極としては、リチウム金属、リチウムの吸蔵・放出が可能な種々の炭素質材、リチウム合金、インターカレーションが可能な無機物系材料を用いた電池においても同様の効果が得られる。さらに、電解質として本実施例で用いたエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを溶解したもの以外にも、公知の材料を組合せた溶媒にリチウム塩を溶解した電解液、ポリマ電解質を用い

た電池においても同様の効果が得られる。

【0082】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルトと添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znのうちから少なくとも1つ）を混合し加熱することにより、コバルトの一部およびリチウムの一部を添加元素で置換し、さらに置換量を制御することができ、活物質比容量が高く、優れた充放電サイクル特性を有し、電池厚み増加を抑制する非水電解質二次電池用正極活物質を得ることができる。

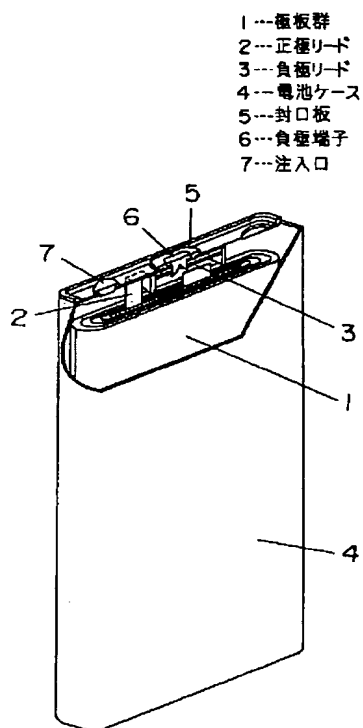
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における角型電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 注入口

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 奥山 高弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 永山 雅敏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ03 BJ04 BJ14
CJ02 CJ08 CJ11 HJ02 HJ05
HJ07 HJ14
5H050 AA07 AA15 BA17 CA08 CB08
DA02 FA17 GA02 GA10 GA12
HA02 HA05 HA07 HA14